



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 101 22 255 C 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 11 D 1/83
C 11 D 1/825

②① Aktenzeichen: 101 22 255.6-41
②② Anmeldetag: 8. 5. 2001
④③ Offenlegungstag: –
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 7. 11. 2002

DE 101 22 255 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, 40589
Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:

Behler, Ansgar, Dr., 46240 Bottrop, DE; Schmid,
Karl-Heinz, Dr., 40822 Mettmann, DE; Folge, Almud,
40764 Langenfeld, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

US 59 08 928 A
WO 99 24 538 A1

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Tensidgemischen

⑤⑦ Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von
Tensidgemischen, dadurch erhältlich, dass man eine
wässrige Lösung aus mindestens einem Alkyl- und/oder
Alkenyloligoglycosid in Gegenwart von Alkali mit einer
 ω -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester umsetzt.

DE 101 22 255 C 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tensidgemischen durch Umsetzung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden mit ω -Halogencarbonsäuren, deren Salze oder Ester in wässriger Lösung in Gegenwart von Alkali.

Stand der Technik

[0002] Die Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Ethercarbonsäuren erfolgt bekanntlich durch Umsetzung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden mit Halogencarbonsäuren im alkalischen Medium. Da Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside im geschmolzenen Zustand sehr hohe Viskositäten aufweisen, ist bei der Umsetzung der Zusatz geeigneter Lösungsmittel erforderlich. Im allgemeinen werden organische, aprotische Lösungsmittel verwendet, so dass eine Hydrolyse der Halogencarbonsäuren bzw. deren Salze oder Ester vermieden wird. In der internationalen Patentanmeldung WO 97/42299 A1 wird die Umsetzung mit Toluol als Lösungsmittel beschrieben. Hierbei wird zunächst eine wässrige Lösung aus Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden mittels Toluol als Schleppmittel entwässert, um eine Hydrolyse des eingesetzten Natriumchloracetats zu verhindern, und anschliessend die Carboxylierung in Toluol durchgeführt.

[0003] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat nun darin bestanden, ein einfacheres und kostengünstigeres Verfahren zur Herstellung von Alkenyloligoglycosid-Ethercarbonsäuren zur Verfügung zu stellen, bei dem auf die Entwässerung der Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Lösung verzichtet werden kann und die Umsetzung mit ω -Halogencarbonsäuren, deren Salze oder Ester zu Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Ethercarbonsäuren ohne Zusatz organischer Lösungsmittel in guten Ausbeuten möglich ist.

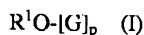
Beschreibung der Erfindung

[0004] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Tensidgemischen, dadurch erhältlich, dass man eine wässrige Lösung aus mindestens einem Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid in Gegenwart von Alkali mit einer ω -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester umsetzt.

[0005] Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Ethercarbonsäuren durch Umsetzung einer wässrigen Lösung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden mit ω -Halogencarbonsäuren, deren Salzen oder Ester und Alkali in guten Ausbeuten herstellen lassen, ohne dass es einer Entwässerung bedarf. Dieses Verfahren ist im Vergleich zum Stand der Technik nicht nur umweltfreundlicher aufgrund von Vermeidung organischer Lösungsmittel, sondern darüber hinaus ebenfalls kostengünstiger und einfacher in der Durchführung. Besonders vorteilhaft ist, dass die so erhaltenen Tensidgemische direkt in kosmetischen Formulierungen eingesetzt werden können, ohne dass organische Lösungsmittel kostenintensiv entfernt werden müssen.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

[0006] Zur Herstellung der erfindungsgemässen Tensidgemische werden Alkyl- und Alkenyloligoglykoside der Formel (I) eingesetzt,



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Übersichtsarbeit von Biermann et al. in Starch/Stärke 45, 281 (1993), B. Salka in Cosm. Toil. 108, 89 (1993) sowie J. Kahre et al. in SÖFW-Journal Heft 8, 598 (1995) verwiesen.

[0007] Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische GröÙe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8 - C_{10} (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8 - C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 und insbesondere 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Alkylierungsmittel

[0008] Zur Herstellung der erfindungsgemässen Tensidgemische werden ω -Halogencarbonsäuren, deren Salze oder Ester eingesetzt. Als ω -Halogencarbonsäuren, deren Salze oder Ester kommen erfindungsgemäss alle derartigen aus der Literatur bekannten Verbindungen in Frage. Vorzugsweise wird Kalium- oder Natriummonochloracetat (MCA) eingesetzt.

Verfahren

[0009] Zur Herstellung der erfindungsgemässen Tensidgemische

misches wird eine wässrige Lösung aus Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden, vorzugsweise $C_{12/14}$ Alkylpolyglucoside, in einem Rührbehälter vorgelegt. Diese wässrige Lösung enthält höchstens 70, vorzugsweise 65 bis 20 und insbesondere 60 bis 50 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside – bezogen auf den Aktivsubstantzgehalt. Unter Stickstoffatmosphäre wird die Lösung auf 50 bis 100, vorzugsweise 60 bis 85 und insbesondere 80°C erhitzt und anschließend Alkali zugegeben. Unter Alkali werden im Sinne der Erfindung feste Alkalihydroxide oder Alkalicarbonat oder in Wasser gelöstes Alkalihydroxid, vorzugsweise Natriumhydroxid oder Alkalicarbonat verstanden. Vorzugsweise wird festes Alkalihydroxid, insbesondere Natriumhydroxid, wie beispielsweise NaOH Prills eingesetzt. [0010] Nach 1 bis 4, vorzugsweise 1 Stunde Rührzeit (leichter Temperaturanstieg bis zu 90°C) wird die ω -Halogenearbonsäure, deren Salz oder Ester, vorzugsweise Natriumchloracetat (MCA) zugegeben und solange bei 50 bis 100, vorzugsweise 80°C gerührt, bis eine vollständige Umsetzung der eingesetzten MCA erfolgt ist. Die Reaktionskontrolle erfolgt dabei über die freigewordene Menge Alkalihalogenid, vorzugsweise Natriumchlorid. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung setzt man das Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid mit der ω -Halogenearbonsäure, deren Salz oder Ester, vorzugsweise Natriummonochloracetat (MCA), im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 3,5 und vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 2 um. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wählt man ein Molverhältnis Alkali : ω -Halogenearbonsäure, deren Salz oder Ester von 1 : 0,5 bis 1 : 1,5 und vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 1,3. Die Umsetzung erfolgt ohne Zugabe organischer Lösungsmittel. [0011] Nach einer Reaktionszeit von 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6 und insbesondere 3 bis 5 Stunden erhält man eine Ausbeute von 30 bis 100% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Ethercarbonsäuren bezogen auf die eingesetzte Menge Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0012] Die erfindungsgemässen Tensidgemische können durch Zusatz von Wasser auf beliebige Konzentrationen eingestellt werden, wobei der Wassergehalt 20 bis 80, vorzugsweise 25 bis 60 und insbesondere 30 bis 50 Gew.-% betragen kann.

[0013] Das erfindungsgemässe Tensidgemisch kann in oberflächenaktiven Zubereitungen, wie beispielsweise Wasch- und Spülmittel, Haushaltsreiniger sowie kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen eingesetzt werden. Diese oberflächenaktiven Zubereitungen können als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Lecithine, Phospholipide, Antioxidantien, Deodorantien, Antitranspirantien, Antischuppenmittel, Quellmittel, Tyrosininhibitoren, Hydrotrope, Solubilisatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, Farbstoffe, weitere Tenside und dergleichen enthalten. Als kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen kommen beispielsweise Mund- und Zahnpflegemittel, Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Duschbäder, Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wässrig/alkoholische Lösungen und Emulsionen enthalten.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung der Tensidmischung 1

[0014] 24,41 kg (0,029 kmol) $C_{12/14}$ Alkylpolyglucosid (Plantacare 1200 UP), enthaltend 50 Gew.-%, in einem Rührbehälter vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 80°C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur werden 1,51 kg (0,0377 kmol) NaOH Prills zugegeben und eine Stunde nachgerührt, wobei es zu einem leichten Temperaturanstieg auf 90°C kommt. Anschliessend werden 4,39 kg (0,0377 kmol) Natriumchloracetat (MCA) zugegeben und solange bei 80°C gerührt, bis eine vollständige Umsetzung der eingesetzten MCA erfolgt ist. Die Reaktionskontrolle erfolgt dabei über die freigewordene Menge NaCl. Nach einer Reaktionszeit von 4,5 Stunden war die Reaktion abgeschlossen. Es entstand eine viskose, hellgelbe Flüssigkeit mit der folgenden Zusammensetzung:
freies, nicht umgesetztes APG: 15,3%
NaCl: 4,3%
Glykolsäure: 2,8%
Trockenrückstand: 51,7%
 $C_{12/14}$ Alkylpolyglucosidmethylcarboxylat: 29,3%

Beispiel 2

Herstellung der Tensidmischung 2

[0015] 673,3 g (0,8 mol) $C_{12/14}$ Alkylpolyglucosid (Plantacare 1200 UP), enthaltend 50 Gew.-%, in einem Rührbehälter vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 80°C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur werden 96,0 kg (2,4 mol) NaOH Prills zugegeben und eine Stunde nachgerührt, wobei es zu einem leichten Temperaturanstieg auf 105°C kommt. Anschliessend werden 279,6 g (2,4 mol) Natriumchloracetat (MCA) zugegeben und solange bei 90°C gerührt, bis eine vollständige Umsetzung der eingesetzten MCA erfolgt ist. Die Reaktionskontrolle erfolgt dabei über die freigewordene Menge NaCl. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden war die Reaktion abgeschlossen. Es entstand eine viskose, hellgelbe Flüssigkeit mit der folgenden Zusammensetzung:
freies, nicht umgesetztes APG: 15,8%
NaCl: 13,5%
Glykolsäure: 5,7%
Trockenrückstand: 67,9%
 $C_{12/14}$ Alkylpolyglucosidmethylcarboxylat: 28,9%

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Tensidgemischen, dadurch erhältlich, dass man eine wässrige Lösung aus mindestens einem Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid in Gegenwart von Alkali mit einer ω -Halogenearbonsäure, deren Salz oder Ester umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Alkyl- und Alkenyloligoglycoside der Formel (I) einsetzt,
$$R^1O-[G]_p \quad (I)$$

in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als ω -Halogenearbonsäure, deren Salz oder Ester Natriummonochloracetat

einsetzt.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid mit einer ω -Halogen-carbonsäure, deren Salz oder Ester im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 3, 5 umsetzt. 5

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside mit einer ω -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester im Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : 2 umsetzt. 10

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Molverhältnis Alkali : ω -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester von 1 : 0,5 bis 1 : 1,5 wählt. 15

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Molverhältnis Alkali : einer ω -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester 1 : 1 bis 1 : 1,3 wählt.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur von 50 bis 100°C durchführt. 20

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man keine weiteren Lösungsmittel zusetzt. 25

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung höchstens 70 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside – bezogen auf den Aktivsubstanzegehalt – enthält. 30

35

40

45

50

55

60

65